

Zeitschrift: Mitteilungen aus dem Gebiete der Lebensmitteluntersuchung und Hygiene = Travaux de chimie alimentaire et d'hygiène
Herausgeber: Bundesamt für Gesundheit
Band: 22 (1931)
Heft: 3

Artikel: Milchsäurebestimmung in Wein
Autor: Fellenberg, Th. von / Werder, J.
DOI: <https://doi.org/10.5169/seals-983900>

Nutzungsbedingungen

Die ETH-Bibliothek ist die Anbieterin der digitalisierten Zeitschriften. Sie besitzt keine Urheberrechte an den Zeitschriften und ist nicht verantwortlich für deren Inhalte. Die Rechte liegen in der Regel bei den Herausgebern beziehungsweise den externen Rechteinhabern. [Siehe Rechtliche Hinweise.](#)

Conditions d'utilisation

L'ETH Library est le fournisseur des revues numérisées. Elle ne détient aucun droit d'auteur sur les revues et n'est pas responsable de leur contenu. En règle générale, les droits sont détenus par les éditeurs ou les détenteurs de droits externes. [Voir Informations légales.](#)

Terms of use

The ETH Library is the provider of the digitised journals. It does not own any copyrights to the journals and is not responsible for their content. The rights usually lie with the publishers or the external rights holders. [See Legal notice.](#)

Download PDF: 08.02.2025

ETH-Bibliothek Zürich, E-Periodica, <https://www.e-periodica.ch>

Wie lassen sich nun aber *Bergfelds* Rattenversuche mit der ziemlich starken Kropfendemie von Davos in Einklang bringen. Weshalb wirkt die Höhenstrahlung mit ihrem beträchtlichen Ultraviolettgehalt beim Menschen nicht im Sinne einer Verminderung der Kropfhäufigkeit, wenn das ultraviolette Licht nach *Bergfelds* Rattenversuchen eine günstige Wirkung auf die Schilddrüse entfaltet?

Wir sind bei Beantwortung dieser Frage auf Vermutungen angewiesen. Ein vielleicht ausschlaggebender Unterschied in der Versuchsanordnung *Bergfelds* gegenüber unsern Versuchen und auch gegenüber den natürlichen Verhältnissen beim Menschen besteht darin, dass *Bergfeld* sein Sonnen- bzw. Tageslicht filtrierte, so dass nur die ultraviolette Strahlung zur Geltung kam, während unsere Ratten die gesamte zur Verfügung stehende Strahlung aufnahmen. Beim Menschen gilt dasselbe mehr oder weniger für die entblößten Körperteile, Gesicht und Hände; die Kleidung hingegen wirkt als partielles Lichtfilter sowohl für die sichtbaren, als auch für die ultravioletten Strahlen. Es könnte nun wohl sein, dass die Ultraviolettstrahlung für sich allein im Sinne der *Bergfeld'schen* Versuche wirkt, dass die Wirkung aber durch Strahlen grösserer Wellenlänge aufgehoben wird und daher bei Unterlassung der Filtration nicht zur Beobachtung kommt. Mit Sicherheit liesse sich diese Frage wohl nur durch erneute, entsprechende Versuche beantworten.

Es ist mir ein Bedürfnis, Herrn Prof. Dr. *Loewy* auch an dieser Stelle für seinen wertvollen Rat und Beistand bei den vorliegenden Untersuchungen meinen verbindlichsten Dank auszusprechen.

Milchsäurebestimmung in Wein.

Von Dr. Th. von FELLEBERG.

(Aus dem Laboratorium des Eidg. Gesundheitsamtes, Vorstand: Prof. Dr. J. Werder.)

Auf die Unzulänglichkeit der Milchsäurebestimmungsmethode der 3. Auflage des Schweizerischen Lebensmittelbuches ist schon von verschiedenen Seiten hingewiesen worden. Mit Gegenwärtigem möchte ich eine Methode empfehlen, welche ich bereits vor 9 Jahren publiziert habe¹⁾, welche aber in der damaligen Form der Darstellung wohl zu wenig einfach aussah, als dass sie weitere Anwendung gefunden hätte. Es handelt sich um folgendes Prinzip:

Der Wein wird zur Entfernung der Essigsäure mit Wasserdampf destilliert und der Rückstand unter Zusatz einer bestimmten Menge Natriumsulfat und Schwefelsäure auf ein bestimmtes Volumen gebracht und mit der

¹⁾ *Th. v. Fellenberg*, diese Mitt., 13, 1—45, 1922.

6-fachen Menge Aether extrahiert. Von der vorhandenen Weinsäure geht 1,67% in den Aether, von der Aepfelsäure 7,11%, von der Milchsäure 37,6% und von der Bernsteinsäure 48,5%. Nach Abdestillieren des Aethers wird mit Lauge titriert; dann werden die Weinsäure, Aepfelsäure und Bernsteinsäure als Silbersalze zusammen ausgefällt und aus ihrem Silbergehalt titrimetrisch bestimmt. Nach Abzug dieser Säuren vom Titrationswert des Aetherextraktes erhält man die Milchsäure.

Da ich damals darauf ausging, alle einzelnen Säuren des Weins zu bestimmen, schien die Methode ausserordentlich kompliziert zu sein. Sie ist es aber durchaus nicht, wenn wir nur die Milchsäure allein bestimmen wollen.

Der Zusatz von Schwefelsäure zum Destillationsrückstand bezweckt einerseits, die gebundenen Säuren des Weins in Freiheit zu setzen, andererseits wird aber ein Ueberschuss an Schwefelsäure und auch eine bestimmte Menge Natriumsulfat zugefügt, um die Dissociation der organischen Säuren zurückzudrängen und dadurch die Extraktionsausbeute zu vermehren; denn nur die Neutalmoleküle gehen in den Aether über, nicht aber die Ionen.

Um genau zu erfahren, wie viel Schwefelsäure notwendig ist, um die gebundenen organischen Säuren in Freiheit zu setzen, wird eine Aschenalkalitätsbestimmung vorgenommen. Der Umschlag mit Methylorange entspricht den gebundenen organischen Säuren. Nun ist es aber für unsern Zweck nicht notwendig, diese Aschenalkalitätsbestimmung jedesmal auszuführen. Wir können einen mittleren Wert für Wein und einen solchen für Obstwein annehmen und die Schwefelsäuremenge, welche im Ueberschuss sein soll, damit die genannten Verteilungsfaktoren zu Recht bestehen, um diese mittleren Werte vermehren. Zur Berechnung dieser Werte stütze ich mich auf die Analysen, welche in der erwähnten Arbeit stehen.

Ich fand damals für Weine die Alkalität 15,0—28,5 cm³ n im Liter, für zwei extrem extraktreiche Weine, Priorato und Alicante bis 32,4 cm³; Obstweine ergaben 34,0—39,2 cm³.

Da wir von 50 cm³ Wein ausgehen, ist 1/20 dieser Menge an n-H₂SO₄ nötig, um die gebundenen organischen Säuren in Freiheit zu setzen, also für Wein im allgemeinen 0,75—1,43, durchschnittlich 1,1 und für Obstwein 1,7—2,0, durchschnittlich 1,8 cm³ n-H₂SO₄. Wenn wir diese Durchschnittswerte benützen, können wir bei den extremen Fällen unserer Analysen bei den gewöhnlichen Weinen 0,35 cm³ zu wenig oder 0,33 cm³ zu viel, bei Obstwein 0,15 cm³ zu wenig oder zu viel zusetzen. Wie gross die dadurch entstehenden Fehler sind, berechnet sich nach Tab. 4 (S. 11) der genannten Arbeit. Sie sind bei Wein 0,7, bei Obstwein 0,3% der vorhandenen Milchsäure. Das sind Differenzen, welche wir noch ruhig in Kauf nehmen dürfen. Wir können also statt der als Ueberschuss vorgeschriebenen 2,4 cm³ n-H₂SO₄ bei Wein 3,5, bei Obstwein 4,2 cm³ zusetzen. Für sehr extraktreiche Weine, wie Alicante, eignet sich ein Zusatz von 4,0 cm³.

Die Vorschrift zur Milchsäurebestimmung lautet somit folgendermassen:

Reagentien: Ueber Chlorcalcium getrockneter Aether, Tierkohle,



Man verwendet den Destillationsrückstand von der Bestimmung der flüchtigen Säure, wobei 50 cm³ Wein im Dampfstrom destilliert werden, bis 200 cm³ übergegangen sind. Dabei ist der Wein zu Anfang auf 25 cm³ einzudampfen und während der Destillation auf diesem Volumen zu halten. Gegen Schluss der Destillation sorgt man dafür, dass sich das Volumen auf mindestens 20 cm³ verringert. Man löst nun 1,5 g wasserfreies Natriumsulfat im Rückstand auf, fügt bei Weissweinen und gewöhnlichen Rotweinen 1,2, bei extraktreichen Coupierweinen 1,3 und bei Obstweinen 1,4 cm³ 3-fach normale Schwefelsäure hinzu, giesst die Flüssigkeit sorgfältig in ein 30 cm³ fassendes Messkölbchen über und füllt bei Normaltemperatur zur Marke auf.

25 cm³ der Lösung werden in einen 200 cm³-Messzylinder mit Glasstöpsel gebracht und mit reiner, möglichst phosphat- und karbonatfreier Tierkohle versetzt. Bei Weisswein und Obstwein verwendet man 0,25—3, bei Rotwein 0,4—5 g Tierkohle. Man pipettiert nun 150 cm³ über Chlorcalcium getrockneten, alkohol- und säurefreien, 18° warmen Aether hinzu, stellt den Zylinder während 10 Minuten in ein auf 18° temperiertes Wasserbad, schüttelt 300 mal kräftig um, bringt den Zylinder wieder in das Wasserbad zurück und lässt ihn während 40 Minuten darin. Dabei wird er möglichst schräg gestellt, um die Fallhöhe der Flüssigkeitströpfchen, die sich ausscheiden sollen, möglichst zu verringern. Nach Ablauf der genannten Zeit pipettiert man 120 cm³ der Aetherlösung in einen genügend grossen Erlenmeyerkolben. Die Pipetten können, falls sie zu kurz sind, mit Hilfe eines durch Gummischlauch befestigten Ansatzstücks verlängert werden.

Die Aetherlösung wird mit einigen Siedesteinchen und mit 1—2 Tropfen Wasser (um die Bildung von Lacton zu verhindern) versetzt und langsam abdestilliert. Sobald der Aether übergegangen ist, nimmt man den Kolben vom Wasserbad, legt ihn einen Augenblick wagrecht auf den Tisch, damit auch der noch vorhandene Aetherdampf ausfliesst, kühlt mit Wasser ab und titriert den Rückstand sofort — nach längerem Stehen würde sich etwas Lakton bilden — unter Zusatz eines Tropfens Phenolphthalein mit $\frac{n}{10}$ -NaOH. Man erhält so die in den Aether übergegangenen Säuren von

$$50 \cdot \frac{25}{30} \cdot \frac{120}{150} = 33,33 \text{ cm}^3 \text{ Wein.}$$

Es sind dies bestimmte Anteile von Weinsäure, Aepfelsäure, Bernsteinsäure und Milchsäure. Um die drei erstern Säuren von der Milchsäure abzutrennen, benützt man ihre Eigenschaft, schwerlösliche Silbersalze zu bilden. Man versetzt die titrierte Flüssigkeit mit demselben Volumen $\frac{n}{5}$ -AgNO₃, schwenkt um, bedeckt den Kolben und lässt ihn mindestens 1 Stunde stehen. Dann filtriert man durch einen Goochtiigel, dessen Siebboden mit einem

feuchten, gut angesaugten und angedrückten Stück Filtrierpapier von passender Grösse bedeckt ist. Das Filtrat wird wiederholt durchgegossen und der Erlenmeyerkolben damit unter Ausreiben gründlich von den letzten Spuren des Silberniederschlags gereinigt. Das Filtrat muss zum Schluss wasserklar sein. Der Niederschlag soll nicht trocken gesaugt werden, da er sonst schwer zersetzbar ist.

Das Filter samt Niederschlag wird nun in ein Reagensglas gebracht, der Tiegel innen mit etwas Filtrierpapier ausgewischt und dieses ebenfalls in das Reagensglas gegeben. Man setzt nun eine abgemessene, genügende Menge $\frac{n}{10}$ -NaCl-Lösung zu, um die Silbersalze zu zersetzen. Im Maximum, d. h. bei milchsäurefreien Weinen, wäre so viel Lösung nötig, wie $\frac{n}{10}$ -NaOH bei der Titration gebraucht worden ist, bei milchsäurereichen Weinen genügt eine bedeutend kleinere Menge.

Das Reagensglas wird mit einem Gummistopfen verschlossen und mindestens 100 mal kräftig durchgeschüttelt. Die Silbersalze sind nun zersetzt und in Silberchlorid übergeführt. Da die Silbersalze aber erfahrungsgemäss etwas Silberlactat einschliessen, muss eine doppelte Fällung vorgenommen werden. Man fügt zu der Aufschwemmung dieselbe Menge $\frac{n}{5}$ -AgNO₃-Lösung hinzu, wie $\frac{n}{10}$ -NaCl-Lösung verwendet worden ist, schüttelt um und lässt nochmals 1 Stunde stehen. Dann filtriert man wieder, wie vorher, durch den Goochtiegel, indem man auch jetzt das Reagensglas mit dem Filtrat gründlich nachspült und nachwischt. Man wäscht den Niederschlag zum Schluss mit 5 cm³ 95 %igem Alkohol nach. Auch hier ist ein Trockensaugen des Niederschlags peinlich zu vermeiden. Man bringt den Niederschlag samt Filter wieder in ein Reagensglas, schüttelt 100 mal mit derselben abgemessenen Menge $\frac{n}{10}$ -NaCl-Lösung, wie das erste Mal, filtriert durch einen Wattebausch und wäscht 3 mal mit Wasser nach, indem man jedesmal den aus Filtrierpapier und AgCl bestehenden Rückstand mit einem Spatel gut ausdrückt²⁾. Die Lösung wird nun mit einem Tropfen 10 %iger Kaliumchromatlösung versetzt und der Chlorüberschuss mit $\frac{n}{10}$ -AgNO₃-Lösung sorgfältig zurücktitriert.

Die verbrauchte Kochsalzlösung entspricht den unlöslichen Silbersalze bildenden Säuren. Subtrahieren wir die verbrauchten cm³ $\frac{n}{10}$ -NaCl-Lösung von den zur Titration des Aetherrückstands verbrauchten cm³ $\frac{n}{10}$ -NaOH, so erhalten wir cm³ $\frac{n}{10}$ -Milchsäure im Aetherextrakt von 33,33 cm³ Wein. Durch Multiplikation mit 3 ergeben sich cm³ n für den Aetherextrakt von 1 Liter. Da bei diesen Arbeitsbedingungen 37,6 % der Milchsäure in den Aether gehen, beträgt der wahre Milchsäuregehalt 2,66 mal den Wert des

²⁾ Das Filtrat braucht nicht klar zu sein; es soll aber hell sein. Ist es durch kolloidales Silber bräunlich gefärbt, was gelegentlich vorkommen kann, wenn die angewendete Menge Tierkohle für den betreffenden Wein etwas zu gering war, so setzt man eine Messerspitze voll chloridfreies Al₂(SO₄)₃ hinzu, schüttelt kräftig, zentrifugiert die Lösung und giesst sie vom entstandenen Niederschlag ab.

Aetherextrakts. Durch Multiplikation der cm^3 normal pro Liter mit 0,09 ergeben sich g Milchsäure pro Liter Wein.

Wenn der Aetherextrakt $a \text{ cm}^3 \frac{n}{10}\text{-NaOH}$ zur Neutralisation erfordert und der Silberniederschlag $b \text{ cm}^3 \frac{n}{10}\text{-NaCl}$ entspricht, so beträgt der Milchsäuregehalt $M = 7,98 (a-b) \text{ cm}^3 n$ im Liter oder $0,718 (a-b) \text{ g}$ Milchsäure im Liter.

* * *

Nachtrag während der Drucklegung. Versuche, über die demnächst berichtet werden soll, haben gezeigt, dass die Resultate nach dieser Methode bei Weisswein und Obstwein genau sind, bei Rotwein aber zu hoch ausfallen können, da offenbar neben Milchsäure noch eine andere Säure, deren Silbersalz löslich ist, in den Aether geht.

Formule pour l'évaluation du degré alcoolique des spiritueux.

Par Dr P. BALAVOINE, Laboratoire cantonal, Genève.

Dans les spiritueux qui contiennent de l'extrait la formule de Tabarié exprime la relation entre les poids spécifiques du spiritueux, du distillat et du résidu de distillation ramenés au volume primitif.

$$S_r = S_a - S_e + 1$$

S_r = poids spécifique du distillat dont on peut déduire de la table de Windisch l'alcool réel (r).

S_a = poids spécifique du spiritueux dont on pourrait déduire de la même table un % d'alcool apparent (a).

S_e = poids spécifique du résidu de distillation dont on peut déduire de la Zuckertabelle de Windisch la teneur en extrait (e).

En posant:

1000 $S_r = P_r =$ poids en grammes d'un litre de distillat

1000 $S_a = P_a =$ » » » » » spiritueux

1000 $S_e = P_e =$ » » » » » résidu de distillation

on a:
$$P_r = P_a - P_e + 1000 \quad (1)$$

Le dosage de l'alcool exige une distillation et une détermination pycnométrique du distillat ramené au volume primitif. Pour contrôler le résultat, on détermine aussi par voie pycnométrique les poids spécifiques du spiritueux et du résidu de distillation. Mon but a été d'obtenir une formule simple et rapide permettant, si non d'éviter la méthode pycnométrique, la plus exacte mais aussi délicate, mais de la vérifier en utilisant les appareils pèse-alcool.